

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C11D 3/386, 3/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/63035</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 9. Dezember 1999 (09.12.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/03561 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 25. Mai 1999 (25.05.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 24 706.0      3. Juni 1998 (03.06.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> KOTTWITZ, Beatrix [DE/DE]; Urdenbacher Allee 51, D-40593 Düsseldorf (DE). SPECKMANN, Horst-Dieter [DE/DE]; Eichen- feldstrasse 24a, D-40764 Langenfeld (DE). MAURER, Karl-Heinz [DE/DE]; Dechenstrasse 5, D-40699 Erkath (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CN, CZ, HU, JP, KR, PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Rechenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> DETERGENTS CONTAINING AMYLASE AND DYE TRANSFER INHIBITOR  <b>(54) Bezeichnung:</b> AMYLASE UND FARBÜBERTRAGUNGSINHIBITOR ENTHALTENDE WASCHMITTEL  <b>(57) Abstract</b>  The invention aims at improving the cleaning performance of detergents containing enzymes, especially in relation to starch-containing and dyed stains. This is substantially achieved in that the detergent contains $\alpha$ -amylase from <i>Bacillus amyloliquefaciens</i> and a dye transfer inhibitor, in addition to other usual ingredients compatible with said constituents.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die Reinigungsleistung enzymhaltiger Waschmittel, insbesondere gegenüber stärkehaltigen und gefärbten Anschmutzungen, sollte verbessert werden. Dies gelang im wesentlichen dadurch, daß das Mittel $\alpha$ -Amylase aus <i>Bacillus amyloliquefaciens</i> und einen Farbübertragungsinhibitor neben üblichen mit derartigen Bestandteilen verträglichen Inhaltsstoffen enthält.		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

### Amylase und Farbübertragungsinhibitor enthaltende Waschmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft enzymhaltige Waschmittel, die neben üblichen Bestandteilen eine Amylase aus *Bacillus amyloliquefaciens* und einen farbübertragungsinhibierenden Wirkstoff enthalten.

Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschhilfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche die Tensidleistung durch den enzymatischen Abbau von auf dem Textil befindlichen Anschmutzungen unterstützen. Gleiches gilt sinngemäß auch für Reinigungsmittel für harte Oberflächen. Dabei kommt neben den die Proteinentfernung unterstützenden Proteasen und den fettspaltenden Lipasen den Amylasen besondere Bedeutung zu. Amylasen haben die Aufgabe, die Entfernung stärkehaltiger Anschmutzungen durch die katalytische Hydrolyse des Stärke-Polysaccharids zu erleichtern und werden zu diesem Zweck seit längerer Zeit in Reinigungsmitteln für Geschirr, aber auch in Waschmitteln zum Einsatz in der Textilwäsche eingesetzt. Zum weitaus überwiegenden Teil handelte es sich dabei bisher um eine thermostabile Amylase aus *Bacillus licheniformis*, die beispielsweise unter der Bezeichnung Termamyl® handelsüblich ist. In neuerer Zeit kommen in solchen Mitteln verstärkt gentechnisch veränderte Amylasen, das heißt mit im Vergleich zu natürlich vorkommenden Amylasen mit Hilfe gentechnologischer Methoden veränderter Aminosäuresequenz, zum Einsatz. Neben der Erhöhung ihrer Leistungsfähigkeit hat die gentechnische Modifikation von Amylasen im wesentlichen die Stabilitätserhöhung des Enzyms, insbesondere gegen den Angriff von Oxidationsmitteln, zum Ziel. Ein Ansatz zur Erreichung dieses Ziels, der in der internationalen Patentanmeldung WO 94/18314 vorgeschlagen wurde, besteht in der Entfernung besonders oxidationsanfälliger Aminosäuren,

wie Methionin, Tryptophan, Cystein oder Tyrosin, aus der Aminosäuresequenz der Amylase, oder deren Austausch durch andere, oxidationsstabilere Aminosäuren. Ein ähnliches Vorgehen wird auch in der internationalen Patentanmeldung WO 95/21247 vorgeschlagen, die empfiehlt, in der Amylase-Aminosäuresequenz mindestens ein Methionin durch eine Aminosäure, die weder Methionin noch Cystein ist, auszutauschen.

Wenngleich derartige gentechnische Modifikationen zwar zu einer verbesserten Amylase-stabilität unter bestimmten Anwendungsbedingungen führen können, tragen sie aber nicht zur Erhöhung des Beitrags der Amylase an der Wasch- beziehungsweise Reinigungsleistung entsprechender Mittel bei, in denen die Amylase enthalten ist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Kombination aus einer natürlich vorkommenden  $\alpha$ -Amylase mit Farbübertragungsinhibitoren zu unerwartet synergistischen Leistungsverbesserungen führt, wenn man sie in Wasch- oder Reinigungsmitteln einsetzt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein amylasehaltiges Wasch- oder Reinigungsmittel, das  $\alpha$ -Amylase aus *Bacillus amyloliquefaciens* und eine Percarbonsäure und/oder deren Alkalisalz neben üblichen mit derartigen Bestandteilen verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer entsprechenden Kombination zur Erhöhung der Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere gegenüber stärkehaltigen Anschmutzungen, bei deren Anwendung in insbesondere wäßrigen Wasch- und Reinigungslösungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer entsprechenden Kombination zur Vermeidung der Übertragung von Textilfarbstoffen von gefärbten Textilien auf ungefärbte oder andersfarbige Textilien bei deren gemeinsamer Wäsche in insbesondere tensidhaltigen wäßrigen Lösungen.

$\alpha$ -Amylase aus *Bacillus amyloliquefaciens* ist seit langem, beispielsweise aus der US-amerikanischen Patentschrift US 1 227 374, bekannt. Sie ist zum Beispiel unter der Bezeichnung Amylase BAN® im Handel erhältlich.

Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise 0,001 mg bis 0,5 mg, insbesondere 0,02 mg bis 0,3 mg an amylolytischem Protein pro Gramm des gesamten Mittels. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem Bicinchonsäure-Verfahren (BCA-Verfahren, Pierce Chemical Co., Rockford, IL) oder dem Biuret-Verfahren (A.G. Gornall, C.S. Bardawill und M.M. David, J. Biol. Chem. 177, 751-766, 1948) bestimmt werden.

Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-% Farübertragungsinhibitor, der in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ein Polymer aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder ein Copolymer aus diesen ist. Brauchbar sind sowohl die beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 262 897 bekannten Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten von 15 000 bis 50 000 wie auch die aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/06098 bekannten Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten über 1 000 000, insbesondere von 1 500 000 bis 4 000 000, die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 28 14 287 oder DE 38 03 630 oder den internationalen Patentanmeldungen WO 94/10281, WO 94/26796, WO 95/03388 und WO 95/03382 bekannten N-Vinylimidazol/N-Vinylpyrrolidon-Copolymere, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 28 14 329 bekannten Polyvinylloxazolidone, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 610 846 bekannten Copolymere auf Basis von Vinylmonomeren und Carbonsäureamiden, die aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/09194 bekannten pyrrolidongruppenhaltigen Polyester und Polyamide, die aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/29422 bekannten gepfropften Polyamidoamine und Polyethylenimine, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 43 28 254 bekannten Polymere mit Amidgruppen aus sekundären Aminen, die aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/02579 oder der europäischen Patentanmeldung EP 0 135 217 bekannten Polyamin-N-Oxid-Polymere, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 584 738 bekannten Polyvinylalkohole und die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 584 709 bekannten Copolymere auf Basis von Acrylamidoalkenylsulfonsäuren. Eingesetzt werden können aber auch enzymatische Systeme, umfassend eine Peroxidase und Wasserstoffperoxid beziehungsweise eine in Wasser Wasserstoffperoxid-liefernde Substanz, wie sie zum Beispiel aus den

internationalen Patentanmeldungen WO 92/18687 und WO 91/05839 bekannt sind. Der Zusatz einer Mediatorverbindung für die Peroxidase, zum Beispiel eines aus der internationalen Patentanmeldung WO 96/10079 bekannten Acetosyringons, eines aus der internationalen Patentanmeldung WO 96/12845 bekannten Phenolderivats oder eines aus der internationalen Patentanmeldung WO 96/12846 bekannten Phenotiazins oder Phenoxazins, ist in diesem Fall bevorzugt, wobei auch zusätzlich obengenannte polymere Farbübertragungsinhibitorwirkstoffe eingesetzt werden können. Polyvinylpyrrolidon weist zum Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise eine durchschnittliche Molmasse im Bereich von 10 000 bis 60 000, insbesondere im Bereich von 25 000 bis 50 000 auf. Unter den Copolymeren sind solche aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol im Molverhältnis 5:1 bis 1:1 mit einer durchschnittlichen Molmasse im Bereich von 5 000 bis 50 000, insbesondere 10 000 bis 20 000 bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer der erfindungsgemäß eingesetzten Wirkstoffkombination im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, zusätzliche Bleichmittel auf Basis organischer und/oder anorganischer Persauerstoffverbindungen, Bleichaktivatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, zusätzliche Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

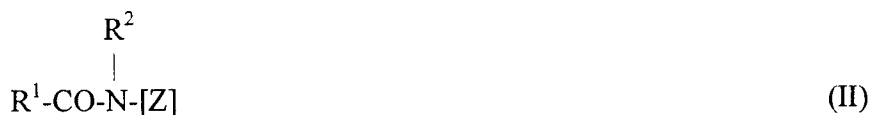
Die erfindungsgemäßen Mittel können ein Tensid oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische, aber auch kationische, zwitterionische und amphotere Tenside in Frage kommen.

Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäure-

amiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO,  $C_9$ - $C_{11}$ -Alkohole mit 7 EO,  $C_{13}$ - $C_{15}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO,  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Alkohol mit 3 EO und  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Insbesondere in Reinigungsmitteln für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülverfahren werden üblicherweise extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül sowie endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylen-glykolmischether. Besonders bevorzugt sind auch die hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole, wie sie in der europäischen Patentanmeldung EP 0 300 305 beschrieben sind, sogenannte Hydroxymischether. Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $RO(G)_x$  eingesetzt werden, in der R einen

primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl – die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann – zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (II), in der R<sup>1</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht:



Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (III),



in der R<sup>3</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>4</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>5</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose,

Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden. Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon. Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten „Spacer“ voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur derartig „dimere“, sondern auch entsprechend „trimere“ Tenside verstanden. Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 195 03 061. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten

endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO 95/19953, WO 95/19954 und WO 95/19955 beschrieben werden.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen enthalten. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Geeignet sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die  $\alpha$ -sulfo-nierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch  $\alpha$ -Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden, in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die  $\alpha$ -sulfo-nierten Ester der hydrierten Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind  $\alpha$ -Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (MES), aber auch deren verseifte Disalze eingesetzt. Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol

Glycerin erhalten werden. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbesten der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbesten sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-amerikanischen Patentschriften US 3 234 258 oder US 5 075 041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside. Geeignet sind auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>-Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO. Zu den bevorzugten Aniontensiden gehören auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen. Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside beziehungsweise die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat. Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in

Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Zusammen mit diesen Seifen oder als Ersatzmittel für Seifen können auch die bekannten Alkenylbernsteinsäuresalze eingesetzt werden.

Die anionischen Tenside, einschließlich der Seifen, können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, wohingegen Mittel zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere zur maschinellen Reinigung von Geschirr, niedrigere Tensidgehalte von bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 5 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% aufweisen.

Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate der europäischen Patentschrift EP 0 625 992 beziehungsweise der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 oder der europäischen Patentschrift EP 0 232 202, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt

im allgemeinen zwischen 3 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 30 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 30 000 bis 100 000 auf. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinyl-ethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in

pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Alkalisilikate, Alkalicarbonate und Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, allein oder in Mischungen, beispielsweise in Form eines Co-Kristallisats aus den Zeolithen A und X (Vegobond® AX, ein Handelsprodukt der Condea Augusta S.p.A.), bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO<sub>2</sub> unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> von 1:2 bis 1:2,8. Solche mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate,

die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel  $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$  eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 22, insbesondere 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 33 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ) bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist.  $\delta$ -Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 294 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. Kristalline schichtförmige Silikate der oben angegebenen Formel (I) werden von der Fa. Clariant GmbH unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben, z.B. Na-SKS-1 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Kenyait), Na-SKS-2 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Magadiit), Na-SKS-3 ( $\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) oder Na-SKS-4 ( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Makatit). Von diesen eignen sich vor allem Na-SKS-5 ( $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), Na-SKS-7 ( $\beta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , Natrosilit), Na-SKS-9 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), Na-SKS-10 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Kanemit), Na-SKS-11 ( $t$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) und Na-SKS-13 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5$ ), insbesondere aber Na-SKS-6 ( $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ). Einen Überblick über kristalline Schichtsilikate geben zum Beispiel die im "Hoechst High Chem Magazin 14/1993" auf den Seiten 33 - 38 und in "Seifen-Öle-Fette-Wachse, 116 Jahrgang, Nr. 20/1990" auf den

Seiten 805 - 808 veröffentlichten Artikel. In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel setzt man ein granulares Compound aus kristallinem Schichtsilikat und Citrat, aus kristallinem Schichtsilikat und oben genannter (co-)polymerer Polycarbonsäure, wie es zum Beispiel in der deutschen Patentanmeldung DE 198 19 187 beschrieben ist, oder aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel in der internationalen Patentanmeldung WO 95/22592 beschrieben ist oder wie es beispielsweise unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

Buildersubstanzen können in den erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls in Mengen bis zu 90 Gew.-% enthalten sein. Sie sind vorzugsweise in Mengen bis zu 75 Gew.-% enthalten. Erfindungsgemäße Waschmittel weisen Buildergehalte von insbesondere 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% auf.

Als für den Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercaprionsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdo-decandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, zu denen Perborat, Percarbonat, Persilikat und/oder Persulfat wie Caroat gehören, in Betracht. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Falls ein erfindungsgemäßes Mittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden. Der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere

Tetraacetythylenediamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren können, insbesondere bei Anwesenheit obengenannter Wasserstoffperoxid-liefernder Bleichmittel, im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten sein, fehlen bei Einsatz der erfindungswesentlichen Percarbonsäure als alleinigem Bleichmittel jedoch vorzugsweise ganz.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 446 982 und EP 0 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein.

Als in den Mitteln zusätzlich zur erfindungswesentlichen Amylase verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Pullulanasen,

Hemicellulasen, Cellulasen, Oxidasen, Laccasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Gegebenenfalls können auch andere als die erfindungswesentliche Amylase zusätzlich zu dieser vorhanden sein. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus lentus*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Pseudomonas cepacia* oder *Coprinus cinereus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die erfindungswesentliche Amylase und die gegebenenfalls zusätzlich verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 4 Gew.-%, enthalten. Falls das erfindungsgemäße Mittel Protease enthält, weist es vorzugsweise eine proteolytische Aktivität im Bereich von etwa 100 PE/g bis etwa 10 000 PE/g, insbesondere 300 PE/g bis 8000 PE/g auf. Falls mehrere Enzyme in dem erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt werden sollen, kann dies durch Einarbeitung der zwei oder mehreren separaten beziehungsweise in bekannter Weise separat konfektionierten Enzyme oder durch zwei oder mehrere gemeinsam in einem Granulat konfektionierte Enzyme, wie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/00772 oder WO 96/00773 bekannt, durchgeführt werden.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, neben Wasser verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfel-

säure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Erfindungsgemäße Textilwaschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Verfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind bei-

spielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäurealkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt.

Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei die Enzyme und eventuelle weitere thermisch empfindliche Inhaltsstoffe wie zum Beispiel Bleichmittel gegebenenfalls später separat zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 0 486 592 bekanntes, einen Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Eine weitere bevorzugte Herstellung mit Hilfe eines Granulationsverfahrens ist in der europäischen Patentschrift EP 0 642 576 beschrieben.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Mitteln in Tablettenform, die einphasig oder mehrphasig, einfarbig oder mehrfarbig und insbesondere aus einer Schicht oder aus mehreren, insbesondere aus zwei Schichten bestehen können, geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile – gegebenenfalls je einer Schicht – in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßkräften im Bereich von etwa 50 bis 100 kN, vorzugsweise bei 60 bis 70 kN verpreßt. Insbesondere bei mehrschichtigen Tabletten kann es von Vorteil sein, wenn mindestens eine Schicht vorverpreßt wird. Dies wird vorzugsweise bei Preßkräften zwischen 5 und 20 kN, insbesondere bei 10 bis 15 kN durchgeführt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Bruch- und Biegefestigkeiten von normalerweise 100 bis 200 N, bevorzugt jedoch über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 10 g bis 50

g, insbesondere von 15 g bis 40 g auf. Die Raumform der Tabletten ist beliebig und kann rund, oval oder eckig sein, wobei auch Zwischenformen möglich sind. Ecken und Kanten sind vorteilhafterweise abgerundet. Runde Tabletten weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 30 mm bis 40 mm auf. Insbesondere die Größe von eckig oder quaderförmig gestalteten Tabletten, welche überwiegend über die Dosiervorrichtung beispielsweise der Geschirrspülmaschine eingebracht werden, ist abhängig von der Geometrie und dem Volumen dieser Dosiervorrichtung. Beispielhaft bevorzugte Ausführungsformen weisen eine Grundfläche von (20 bis 30 mm) x (34 bis 40 mm), insbesondere von 26x36 mm oder von 24x38 mm auf.

Flüssige beziehungsweise pastöse erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel in Form von übliche Lösungsmittel enthaltenden Lösungen werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

Patentansprüche

1. Amylasehaltiges Waschmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es  $\alpha$ -Amylase aus *Bacillus amyloliquefaciens* und Farbübertragungsinhibitor neben üblichen mit derartigen Bestandteilen verträglichen Inhaltsstoffen enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Amylase in Mengen von 0,001 mg bis 0,5 mg, insbesondere 0,02 mg bis 0,3 mg pro Gramm des gesamten Mittels enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-%, Farbübertragungsinhibitor enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbübertragungsinhibitor ein Polymer aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder ein Copolymer aus diesen ist.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbübertragungsinhibitor ein Polyvinylpyrrolidon mit einer durchschnittlichen Molmasse im Bereich von 10 000 bis 60 000, insbesondere 25 000 bis 50 000 ist.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbübertragungsinhibitor ein Copolymer aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol im Molverhältnis 5:1 bis 1:1 mit einer durchschnittlichen Molmasse im Bereich von 5 000 bis 50 000, insbesondere 10 000 bis 20 000 ist.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbübertragungsinhibitor ein System umfassend eine Peroxidase und Wasserstoffperoxid beziehungsweise eine in Wasser Wasserstoffperoxid-liefernde Substanz ist.
8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das System zusätzlich eine Mediatorverbindung für die Peroxidase enthält.

9. Mittel nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das System zusätzlich ein Polymer aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder ein Copolymer aus diesen enthält.
10. Verwendung einer Kombination aus  $\alpha$ -Amylase aus *Bacillus amyloliquefaciens* und Farbübertragungsinhibitor zur Erhöhung der Reinigungsleistung von Waschmitteln gegenüber stärkehaltigen Anschmutzungen bei der Anwendung in insbesondere wäßrigen Wasch- und Reinigungslösungen.
11. Verwendung einer Kombination aus  $\alpha$ -Amylase aus *Bacillus amyloliquefaciens* und Farbübertragungsinhibitor zur Vermeidung der Übertragung von Textilfarbstoffen von gefärbten Textilien auf ungefärbte oder andersfarbige Textilien bei deren gemeinsamer Wäsche in insbesondere tensidhaltigen wäßrigen Lösungen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/03561

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D3/386 C11D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 628 624 A (PROCTER & GAMBLE) 14 December 1994 (1994-12-14) example 3 claims 1-14	1-11
P, A	WO 98 28394 A (JEFFREY JANICE ; TSUNETSUGU SHUICHI (JP); BARNABAS MARY VIJAYARANI) 2 July 1998 (1998-07-02) page 22, line 31 - page 23, line 9 page 48, line 1 - page 53, line 10 examples 4,5	1-6, 10, 11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 September 1999

Date of mailing of the international search report

30/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richards, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03561

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0628624 A	14-12-1994	EP 0653480 A	17-05-1995
		EP 0587550 A	16-03-1994
		EP 0635566 A	25-01-1995
		CA 2176696 A	29-06-1995
		CA 2176697 A	29-06-1995
		CN 1138346 A	18-12-1996
		EP 0736085 A	09-10-1996
		JP 9507509 T	29-07-1997
		WO 9517495 A	29-06-1995
		WO 9517496 A	29-06-1995
		US 5883064 A	16-03-1999
		AU 7974394 A	29-05-1995
		WO 9513348 A	18-05-1995
		AU 4545693 A	14-02-1994
		CA 2140283 A	03-02-1994
		CN 1084214 A, B	23-03-1994
		JP 9501187 T	04-02-1997
		MX 9304298 A	31-01-1995
		TR 28338 A	25-04-1996
		WO 9402580 A	03-02-1994
		US 5458809 A	17-10-1995
		AU 7315094 A	20-02-1995
		BR 9407201 A	17-09-1996
		CA 2167373 A	02-02-1995
		CN 1130399 A	04-09-1996
		CZ 9600204 A	17-07-1996
		DE 69319237 D	23-07-1998
		DE 69319237 T	25-02-1999
		HU 74035 A	28-10-1996
		JP 9502745 T	18-03-1997
		TR 27763 A	04-08-1995
		WO 9503382 A	02-02-1995
		US 5710119 A	20-01-1998
WO 9828394 A	02-07-1998	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interne Aktenzeichen

PCT/EP 99/03561

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C11D3/386 C11D3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 628 624 A (PROCTER & GAMBLE) 14. Dezember 1994 (1994-12-14) Beispiel 3 Ansprüche 1-14 ---	1-11
P,A	WO 98 28394 A (JEFFREY JANICE ;TSUNETSUGU SHUICHI (JP); BARNABAS MARY VIJAYARANI) 2. Juli 1998 (1998-07-02) Seite 22, Zeile 31 -Seite 23, Zeile 9 Seite 48, Zeile 1 -Seite 53, Zeile 10 Beispiele 4,5 -----	1-6, 10, 11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. September 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richards, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03561

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0628624 A	14-12-1994	EP 0653480 A	17-05-1995
		EP 0587550 A	16-03-1994
		EP 0635566 A	25-01-1995
		CA 2176696 A	29-06-1995
		CA 2176697 A	29-06-1995
		CN 1138346 A	18-12-1996
		EP 0736085 A	09-10-1996
		JP 9507509 T	29-07-1997
		WO 9517495 A	29-06-1995
		WO 9517496 A	29-06-1995
		US 5883064 A	16-03-1999
		AU 7974394 A	29-05-1995
		WO 9513348 A	18-05-1995
		AU 4545693 A	14-02-1994
		CA 2140283 A	03-02-1994
		CN 1084214 A, B	23-03-1994
		JP 9501187 T	04-02-1997
		MX 9304298 A	31-01-1995
		TR 28338 A	25-04-1996
		WO 9402580 A	03-02-1994
		US 5458809 A	17-10-1995
		AU 7315094 A	20-02-1995
		BR 9407201 A	17-09-1996
		CA 2167373 A	02-02-1995
		CN 1130399 A	04-09-1996
		CZ 9600204 A	17-07-1996
		DE 69319237 D	23-07-1998
		DE 69319237 T	25-02-1999
		HU 74035 A	28-10-1996
		JP 9502745 T	18-03-1997
		TR 27763 A	04-08-1995
		WO 9503382 A	02-02-1995
		US 5710119 A	20-01-1998
WO 9828394 A	02-07-1998	KEINE	